#### PATENT APPLICATION

HE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In Re the Application of:

MOTOJIMA et al.

Serial No.: 10/644,272

Filed: August 20, 2003

Confirmation No.: 5182

Atty. File No.: 50096-00001

For: "RESIN PARTICLE CONTAINING

COIL-SHAPED CARBON FIBER AND PRODUCTION METHOD

THEREOF"

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. §119 on the basis of Japanese Patent Application No. 2002-243559 dated August 23, 2002, and Japanese Patent Application No. 2003-196832 dated July 14, 2003. Enclosed is a certified copy of Japanese Patent Application No. 2002-243559 dated August 23, 2002, and Japanese Patent Application No. 2003-196832 dated July 14, 2003 to support the claim of foreign priority benefits under 35 U.S.C. §119 in connection with the above-identified application.

Respectfully submitted,

MARSH FISCHMANN & BREYFOGLELLP

Kenneth J. Johnson, Esq. Registration No. 36,834

3151 South Vaughn Way, Suite 411

Aurora, Colorado 80014

(303) 338-0997

Group Art Unit: 1714

Examiner: Not Yet Assigned

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT AND CLAIM FOR **FOREIGN PRIORITY** 

CERTIFICATE OF MAILING

I HEREBY CERTIFY THAT THIS CORRESPONDENCE IS BEING DEPOSITED WITH THE UNITED STATES POSTAL SERVICE AS FIRST CLASS MAIL IN AN ENVELOPE ADDRESSED TO COMMISSIONER FOR PATENTS, P.O. BOX 1450, ALEXANDRIA, VA 22313-1450 ON 19 18 03

MARSH FISCHMANN & BREYFOGLE LLP

Date: 10/0/03

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年 8月23日

出 願 番 号 Application Number:

人

特願2002-243559

[ST. 10/C]:

[ J P 2 0 0 2 - 2 4 3 5 5 9 ]

出 願

元島 栖二

Applicant(s):

シーエムシー技術開発 株式会社

積水化成品工業株式会社

2003年 8月19日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



ページ: 1/

【書類名】 特許願

【整理番号】 PY20021422

【提出日】 平成14年 8月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 2/44

C08F 2/18

C08F 2/20

D01F 9/127

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県岐阜市福光東1丁目23-23

【氏名】 元島 栖二

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県各務原市須衛町四丁目179番地の1 シーエム

シー技術開発 株式会社 内

【氏名】 菱川 幸雄

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県野洲郡野洲町大字冨波甲1447番地6

【氏名】 山田 一己

【特許出願人】

【識別番号】 596056335

【氏名又は名称】 元島 栖二

【特許出願人】

【識別番号】 399054000

【氏名又は名称】 シーエムシー技術開発 株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002440

【氏名又は名称】 積水化成品工業 株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068755

【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 博宣

【選任した代理人】

【識別番号】 100105957

【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002956

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9805028

【包括委任状番号】 9909897

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 コイル状炭素繊維含有樹脂粒子及びその製造方法

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂粒子中にコイル状炭素繊維を含有するコイル状炭素繊維 含有樹脂粒子であって、コイル状炭素繊維の含有量が15重量%以下であること を特徴とするコイル状炭素繊維含有樹脂粒子。

【請求項2】 ビニル系単量体を水性媒体中で懸濁重合又は乳化重合するに際し、その反応系にコイル状炭素繊維を添加することによってコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を製造する方法であって、

コイル状炭素繊維含有樹脂粒子におけるコイル状炭素繊維の含有量が15重量%以下となるようにコイル状炭素繊維を反応系に添加することを特徴とするコイル状炭素繊維含有樹脂粒子の製造方法。

【請求項3】 さらに、コイル状炭素繊維をビニル系単量体中に分散安定させるための分散剤及び界面活性剤を反応系に添加することを特徴とする請求項2に記載のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子の製造方法。

【請求項4】 前記分散剤が、下記一般式(1)若しくは(2)で表される 重合成分を有する無水マレイン酸共重合体又はそれらの開環反応生成物であることを特徴とする請求項3に記載のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子の製造方法。

#### 【化1】

## 【化2】

(各式中、Aはアルキレン基を示し、Rは水素原子又は炭素数 $1\sim18$ のアルキル基を示す。また、nは $1\sim20$ の整数を意味し、x、y及びzはそれぞれ各成分の共重合比を意味する。)

【請求項5】 前記界面活性剤が、アルキルリン酸、アルキルリン酸塩又はポリオキシエチレンアルキルリン酸塩であることを特徴とする請求項3又は請求項4に記載のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子の製造方法。

### 【発明の詳細な説明】

### $[0\ 0\ 0\ 1]$

### 【発明の属する技術分野】

本発明は、電磁波吸収製品の成形材料として、あるいは電磁波吸収性充填剤と して使用することができるコイル状炭素繊維含有樹脂粒子及びその製造方法に関 するものである。

### [0002]

### 【従来の技術】

特開2000-124658号公報には、コイル状炭素繊維が樹脂粒子中に分散配置されたコイル状炭素繊維含有粒子が開示されている。同公報では、このコイル状炭素繊維含有粒子をポリビニルアルコール等のバインダー中に分散させてPETフィルム等に塗布したものは、MHz領域の電磁波をシールドする電磁波シールド材として使用できる、とされている。

#### [0003]

#### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、コイル状炭素繊維には電磁波を吸収して熱に変換する性質があることが知られている。この性質は、コイル状炭素繊維のコイル状という特異な形状によるものであり、コイル状炭素繊維に電磁波が照射されると、その電磁波がコイル状炭素繊維において誘導起電力による誘導電流を発生してジュール熱として消費される。

#### [0004]

ところが、上記公報に記載のコイル状炭素繊維含有粒子は、こうしたコイル状炭素繊維を含有こそすれ、その含有量に関しては特段の考慮がなされていない。 そのため、該コイル状炭素繊維含有粒子は、コイル状炭素繊維が有する電磁波吸収能に基づく電磁波吸収効果を確実に発揮できるような構成となっていない。

#### [0005]

上記公報の [0029] 段落には、「コイル状炭素繊維15重量部を、スチレンモノマー60重量部に均一に分散し」という、コイル状炭素繊維含有粒子におけるコイル状炭素繊維の含有量を唯一示唆する記載がある。このコイル状炭素繊維の量を、水性媒体に懸濁されるモノマー成分に占めるコイル状炭素繊維の量(重量%)に換算すると、およそ20重量%である。しかしながら、このような高濃度のコイル状炭素繊維を配合してできるコイル状炭素繊維含有粒子による電磁波遮蔽効果は、あくまでもコイル状炭素繊維によって導電性が付与されることに基づく反射作用によるものであって、コイル状炭素繊維が有する電磁波吸収能に基づくものではない。

### [0006]

本発明はこのような実情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、コイル状炭素繊維の電磁波吸収能に基づく電磁波吸収効果を確実に発揮することができるコイル状炭素繊維含有樹脂粒子及びその製造方法を提供することにある。

### [0007]

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、コイル状炭素繊維含有樹脂粒子における コイル状炭素繊維の含有量を調節することで、コイル状炭素繊維含有樹脂粒子が 電磁波吸収効果を確実に発揮しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### [0008]

すなわち、請求項1に記載の発明は、樹脂粒子中にコイル状炭素繊維を含有するコイル状炭素繊維含有樹脂粒子であって、コイル状炭素繊維の含有量が15重量%以下であることを要旨とする。

### [0009]

請求項2に記載の発明は、ビニル系単量体を水性媒体中で懸濁重合又は乳化重合するに際し、その反応系にコイル状炭素繊維を添加することによってコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を製造する方法であって、コイル状炭素繊維含有樹脂粒子におけるコイル状炭素繊維の含有量が15重量%以下となるようにコイル状炭素繊維を反応系に添加することを要旨とする。

### [0010]

請求項3に記載の発明は、請求項2に記載のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子の製造方法において、さらに、コイル状炭素繊維をビニル系単量体中に分散安定させるための分散剤及び界面活性剤を反応系に添加することを要旨とする。

### $[0\ 0\ 1\ 1]$

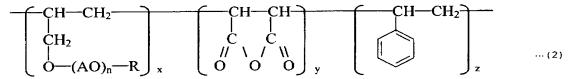
請求項4に記載の発明は、請求項3に記載のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子の製造方法において、前記分散剤が、下記一般式(1)若しくは(2)で表される重合成分を有する無水マレイン酸共重合体又はそれらの開環反応生成物であることを要旨とする。

### $[0\ 0\ 1\ 2]$

## 【化3】

[0013]

### 【化4】



(各式中、Aはアルキレン基を示し、Rは水素原子又は炭素数 $1\sim18$ のアルキル基を示す。また、nは $1\sim20$ の整数を意味し、x、y及びzはそれぞれ各成分の共重合比を意味する。)

請求項5に記載の発明は、請求項3又は請求項4に記載のコイル状炭素繊維含 有樹脂粒子の製造方法において、前記界面活性剤が、アルキルリン酸、アルキル リン酸塩又はポリオキシエチレンアルキルリン酸塩であることを要旨とする。

#### $[0\ 0\ 1\ 4]$

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体化した実施形態について説明する。

本実施形態のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子は、樹脂粒子中にコイル状炭素繊

維が分散含有されたものである。このコイル状炭素繊維含有樹脂粒子のサイズは 特に限定されないが、5μm~10mm程度が好ましい。

### [0015]

コイル状炭素繊維含有樹脂粒子におけるコイル状炭素繊維の含有量は15重量 %以下であるが、好ましくは1~2重量%である。コイル状炭素繊維含有樹脂粒 子に含有されるコイル状炭素繊維のサイズは特に限定されないが、一般には、コ コイル状炭素繊維としては、気相蒸着法(CVD法)で製造されたコイル状炭素 繊維、より詳しくは、アセチレン等の原料ガスを触媒(例えばニッケル)の存在 下で熱分解することによって得られるコイル状炭素繊維が好ましい。

### [0016]

樹脂粒子を構成する合成樹脂としては、例えば、スチレン系樹脂、アクリル系 樹脂、メタクリル系樹脂、マレイミド系樹脂等のビニル系樹脂が挙げられる。樹 脂粒子を構成する合成樹脂の種類数は、一であっても二以上であってもよい。

### $[0\ 0\ 1\ 7]$

以上説明したコイル状炭素繊維含有樹脂粒子は、電磁波吸収製品の成形材料と して、あるいは電磁波吸収性充填剤として使用される。電磁波吸収製品の成形材 料として使用する場合には、公知の各種成形法でもってコイル状炭素繊維含有樹 脂粒子を所望の形状、例えば板状やフィルム状、繊維状等に成形加工する。他方 、電磁波吸収性充填剤として使用する場合には、コイル状炭素繊維含有樹脂粒子 を母材に分散させて使用する。なお、母材の形態は、ペースト状やゲル状、液体 状、固体状など特に限定されるものでなく、また母材の種類は、樹脂粒子を構成 する樹脂と同一のものであっても異なるものであってもよい。

## $[0\ 0\ 1\ 8]$

次に、上記コイル状炭素繊維含有樹脂粒子の製造方法について説明する。

本実施形態のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子は、ビニル系単量体を水性媒体中 で縣濁重合するに際し、その反応系にコイル状炭素繊維を添加することによって 製造される。

### [0019]

ページ: 6/

ビニル系単量体としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチ ルスチレン、tーブチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン系単量体;アク リル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル系 単量体;メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル 酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリ ル酸オクチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸 トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル等のメタク リル酸エステル系単量体;アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化 ビニル系単量体;マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド 、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系単量体;ブタジエン、イソプ レン等の共役ジエンなどが挙げられる。これらのビニル系単量体は、一種類を単 独で用いても二種以上を混合して用いてもよい。また、ジビニルベンゼンやエチ レングリコールメタクリレート等の多官能性単量体を併用させてもよい。

## [0020]

水性媒体は、懸濁剤を含んだ水溶液である。懸濁剤としては、例えば、ポリビ ニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子;第三リン酸カルシウ ム、ピロリン酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の難水溶性無機塩などが挙げら れる。なお、必要に応じてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン 界面活性剤をはじめとする懸濁助剤をさらに加えたものであってもよい。

### $[0\ 0\ 2\ 1]$

反応系に添加されるコイル状炭素繊維の量は、コイル状炭素繊維含有樹脂粒子 におけるコイル状炭素繊維の含有量が15重量%以下となる量である。また、コ イル状炭素繊維の好ましいサイズ及び種類については上記の通りである。

#### [0022]

また、反応系にはコイル状炭素繊維に加えて分散剤及び界面活性剤も添加する ことが好ましい。この分散剤及び界面活性剤は、コイル状炭素繊維をビニル系単 量体中に分散安定させるためのものである。

#### [0023]

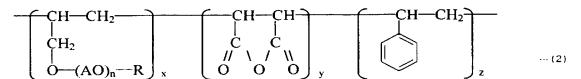
前記分散剤としては、例えば、オレイン酸やステアリン酸等の脂肪酸又はその

金属塩、シラン系又はチタン系カップリング剤、各種樹脂等が挙げられる。ただし、分散剤として好ましいのは分子中にポリオキシアルキレン基と酸無水物基を有する高分子化合物であり、その中でも下記一般式(1)若しくは(2)で表される重合成分を有する無水マレイン酸共重合体又はそれらの開環反応生成物が特に好ましい。また、下記一般式(1)若しくは(2)で表される重合成分を有する無水マレイン酸共重合体又はそれらの開環反応生成物は、水に不溶のものが好ましい。分散剤の添加量は、下限に関してはコイル状炭素繊維に対して0.05重量%が好ましく、上限に関しては同10重量%が好ましい。

### [0024]

#### 【化5】

## 【化6】



(各式中、Aはアルキレン基を示し、Rは水素原子又は炭素数 $1\sim1$ 8のアルキル基を示す。また、nは $1\sim2$ 0の整数を意味し、x、y及びzはそれぞれ各成分の共重合比を意味する。)

一方、前記界面活性剤(分散助剤)としてはアニオン界面活性剤が好ましく、その中でもラウリルリン酸をはじめとするアルキルリン酸、ラウリルリン酸ナトリウムをはじめとするアルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸をはじめとするポリオキシエチレンアルキルリン酸塩が特に好ましい。界面活性剤の添加量は、下限に関してはビニル系単量体に対して0.0005重量%が好ましく、上限に関しては同0.05重量%が好ましい。

#### [0026]

反応系にはさらに、ビニル系単量体の重合反応を開始させる重合開始剤が添加

される。この重合開始剤としては、例えば、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、tーブチルパーオキシ2ーエチルヘキサノエート、tーブチルパーオキシピバレート等の一官能性有機過酸化物;1,1ージーtーブチルパーオキシ3,3,5ートリメチルシクロヘキサン、ジーtーブチルパーオキシトリメチルアジペート、ジーtーブチルパーオキシイソフタレート等の二官能性有機過酸化物;アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物などが挙げられる。重合開始剤の添加量は、下限に関してはビニル系単量体に対して0.03重量%が好ましく、上限に関しては同5重量%が好ましい。

## [0027]

また、生成する樹脂粒子の平均分子量を調整するために、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、 $\alpha-$ メチルスチレンダイマー等の連鎖移動剤を適宜反応系に加えてもよい。

## [0028]

本実施形態によって得られる効果について、以下に記載する。

・ 本実施形態のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子は、コイル状炭素繊維の含有量が15重量%以下であるがゆえに、コイル状炭素繊維の電磁波吸収能に基づく電磁波吸収効果を確実に発揮することができる。コイル状炭素繊維の含有量が15重量%を超えると、樹脂粒子中でコイル状炭素繊維同士が接触しあうことによって、ほとんどのコイル状炭素繊維が樹脂粒子中において電気的に独立して存在しえない状態となるおそれがある。こうなると、導電性が高まることによって電磁波を反射こそするものの、個々のコイル状炭素繊維がソレノイドとして作用せず電磁波を吸収しなくなるため、コイル状炭素繊維含有樹脂粒子は、コイル状炭素繊維の電磁波吸収能に基づく電磁波吸収効果を発揮できない。それに対し、コイル状炭素繊維の含有量が15重量%以下であれば、コイル状炭素繊維のサイズがどうあれ、少なくとも一部のコイル状炭素繊維が樹脂粒子中において電気的に独立して存在しうるようになる。そうなると、その電気的に独立して存在するコイル状炭素繊維がソレノイドとして作用して電磁波を吸収するため、コイル状炭素繊維がソレノイドとして作用して電磁波を吸収するため、コイル状炭

素繊維含有樹脂粒子は、個々のコイル状炭素繊維の電磁波吸収能に基づいて電磁 波吸収効果を発揮できる。また、コイル状炭素繊維の含有量が15重量%以下で あれば、コイル状炭素繊維をリアクタンス、樹脂をキャパシタンスとするLC回 路が静電的に多数結合した構成がコイル状炭素繊維含有樹脂粒子中に築かれるの で、そのLC回路の共振周波数の電磁波を効率よく吸収することができる。

### [0029]

・ コイル状炭素繊維含有樹脂粒子におけるコイル状炭素繊維の含有量を 1 ~ 2 重量%とすれば、優れた電磁波吸収性を有するコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を提供することができる。

### [0030]

・ 樹脂粒子中に含有させるコイル状炭素繊維を気相蒸着法で製造されたコイル状炭素繊維とすれば、優れた電磁波吸収性を有するコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を提供することができる。このことは、気相蒸着法で製造されたコイル状炭素繊維の電磁波吸収能が、他のコイル状炭素繊維のそれに比べて高いことによる。

### [0031]

・ 本実施形態のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子の製造方法では、コイル状炭素繊維をビニル系単量体中に分散安定させるための分散剤及び界面活性剤が反応系に添加される。そのため、前もってコイル状炭素繊維に脂肪酸処理、高級エステル処理、シランカップリング処理、各種樹脂による被覆処理といった処理を施さなくとも、コイル状炭素繊維をビニル系単量体中に分散安定させることができる。コイル状炭素繊維がビニル系単量体中で分散安定すると、樹脂粒子中においてコイル状炭素繊維が均一に分散するようになるので、コイル状炭素繊維含有樹脂粒子の電磁波吸収性は向上する。

### [0032]

・ 反応系に添加する分散剤として、ポリオキシアルキレン基と酸無水物基を 有する高分子化合物を用いるようにすれば、コイル状炭素繊維をビニル系単量体 中に特に効果的に分散安定させることができ、ひいてはコイル状炭素繊維含有樹 脂粒子の電磁波吸収性を大きく向上させることができる。また、上記一般式(1 )若しくは(2)で表される重合成分を有する無水マレイン酸共重合体又はそれらの開環反応生成物を用いるようにすれば、上記の効果をさらに高めることができる。分散剤として、上記一般式(1)若しくは(2)で表される重合成分を有する無水マレイン酸共重合体又はそれらの開環反応生成物を用いると、吸収電磁波の周波数帯域に関する製品誤差が±5GHzの範囲に収まるようになるとともに、分散剤を使用しない場合に比べて電磁波吸収量が5dBほど増加する。ちなみに、分散剤及び界面活性剤を使用しない場合の、吸収電磁波の周波数帯域に関する製品誤差は±10GHz程度である。

## [0033]

・ 上記一般式(1)若しくは(2)で表される重合成分を有する無水マレイン酸共重合体又はそれらの開環反応生成物として水に不溶のものを用いるようにすれば、懸濁重合の際にコイル状炭素繊維の水相への移行が防止される。よって、コイル状炭素繊維含有樹脂粒子におけるコイル状炭素繊維の含有量が、添加量に対して低くなるのを防止することができる。

### [0034]

・ 反応系に添加する界面活性剤として、アニオン界面活性剤を用いるようにすれば、コイル状炭素繊維をビニル系単量体中に特に効果的に分散安定させることができ、ひいてはコイル状炭素繊維含有樹脂粒子の電磁波吸収性を大きく向上させることができる。また、アルキルリン酸、アルキルリン酸塩又はポリオキシエチレンアルキルリン酸塩を用いるようにすれば、上記の効果をさらに高めることができる。界面活性剤として、アルキルリン酸、アルキルリン酸塩又はポリオキシエチレンアルキルリン酸塩を用いるようにすると、吸収電磁波の周波数帯域に関する製品誤差が±2GHzの範囲に収まるようになるとともに、分散剤を使用しない場合に比べて電磁波吸収量が7dBほど増加する。

#### [0035]

・ 反応系に添加する分散剤の量をコイル状炭素繊維に対して 0.05 重量%以上とすれば、コイル状炭素繊維をビニル系単量体中に分散安定させる分散剤の効果を確実に発揮させることができる。

#### [0036]

・ 反応系に添加する分散剤の量をコイル状炭素繊維に対して10重量%以下とすれば、分散剤の添加量が過剰なことに起因する弊害を招くことなく、コイル 状炭素繊維をビニル系単量体中に分散安定させる分散剤の効果を発揮させること ができる。

### [0037]

・ 反応系に添加する界面活性剤の量をビニル系単量体に対して 0.0005 重量%以上とすれば、コイル状炭素繊維をビニル系単量体中に分散安定させる界 面活性剤の効果を確実に発揮させることができる。

## [0038]

・ 反応系に添加する界面活性剤の量をビニル系単量体に対して 0.05 重量 %以下とすれば、安定した懸濁重合が困難になるなどといった界面活性剤の添加量が過剰なことに起因する弊害を防ぐことができる。

### [0039]

・ 本実施形態のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子はコイル状炭素繊維の含有量が15重量%以下であるので、これを成形材料とすればコイル状炭素繊維の含有量が15重量%以下の電磁波吸収製品を容易に得ることができる。電磁波吸収製品におけるコイル状炭素繊維の含有量が15重量%以下であれば、電磁波吸収製品中の少なくとも一部のコイル状炭素繊維がソレノイドとして作用するので、該電磁波吸収製品は、コイル状炭素繊維の電磁波吸収能に基づく電磁波吸収効果を確実に発揮することができる。それに対し、特開平5-21984号公報には、低導電率の生地中にコイル状炭素繊維を分散担持させてなる電磁波シールド複合材料が開示されている。しかしながら、同公報の[0008]段落に「生地中に重量比20~60%の割合で分散担持されていることが望ましい」との記載があるように、この電磁波シールド複合材料におけるコイル状炭素繊維の含有量は必ずしも15重量%以下ではない。従って、この電磁波シールド複合材料は、コイル状炭素繊維の電磁波吸収能に基づく電磁波吸収効果を確実に発揮できるものではない。

### [0040]

・ 本実施形態のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子は、樹脂粒子中にコイル状炭

素繊維が分散含有されたものであるので、これを成形材料とすればコイル状炭素 繊維が分散した電磁波吸収製品を容易かつ確実に得ることができる。なお、コイ ル状炭素繊維をそのまま基材に添加して作製された電磁波吸収製品での吸収電磁 波の周波数帯域に関する製品誤差が±15GHz程度であるのに対し、本実施形 態のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子から作製された電磁波吸収製品でのそれは± 7GHz程度と小さく、電磁波吸収量も10dBほど増加する。これらは、本実 施形態のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子から作製された電磁波吸収製品における コイル状炭素繊維の分散性が、コイル状炭素繊維をそのまま基材に添加して作製 された電磁波吸収製品におけるそれよりも良好なことに因るものである。

### [0041]

・ 本実施形態のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子は、特に1~100GHzの 電磁波を効果的に吸収することができる。そのため、各種電子機器における使用 電磁波がMHz領域からGHz領域へと移行している現在の趨勢に十分に応える ことができる。

### [0042]

なお、前記実施形態を次のように変更して構成することもできる。

・ 前記実施形態ではコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を懸濁重合で製造するようにしたが、乳化重合で製造するようにしてもよい。すなわち、ビニル系単量体を水性媒体中で乳化重合するに際し、その反応系にコイル状炭素繊維を添加することによってコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を製造するようにしてもよい。

#### $[0\ 0\ 4\ 3]$

・ 前記実施形態では、コイル状炭素繊維をビニル系単量体中に分散安定させるために分散剤及び界面活性剤の両方を反応系に添加するようにしたが、いずれか一方のみを添加するようにしてもよい。

#### $[0\ 0\ 4\ 4]$

#### 【実施例】

次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

<実施例 1> メタクリル酸メチル 1000g、 $\alpha-$ メチルスチレンダイマー 3g、ポリオキシアルキレン基と酸無水物基を有する高分子化合物(日本油脂社

製マリアリムAAB-0851)0. 6g、及びラウリルリン酸0. 3gを混合して完全に溶解させたところに、コイル状炭素繊維1gを添加した。ホモミキサーにて回転速度6000rpmで10分間攪拌してから、そこにアゾビスジメチルバレロニトリル10g及びtーブチルパーオキシ2-エチルへキサノエート1gを添加し、さらにピロリン酸マグネシウム15g及び水3000mlを投入した。これを回転速度240rpmで攪拌しながら55℃に4時間保持することにより懸濁重合させたところ、コイル状炭素繊維を0. 1重量%含有するコイル状炭素繊維含有樹脂粒子が得られた。なお、このコイル状炭素繊維含有樹脂粒子は0.01~2mmの粒度分布を有していた。

## [0045]

#### $[0\ 0\ 4\ 6]$

<実施例12> スチレン1000g、ポリオキシアルキレン基と酸無水物基を有する高分子化合物(日本油脂社製マリアリムAAB-0851)0.6g、及びラウリルリン酸0.3gを混合して完全に溶解させたところに、コイル状炭素繊維10gを添加した。ホモミキサーにて6000rpmで10分間攪拌してから、そこにt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート3g及びt-ブチルパーオキシベンゾエート1gを添加し、さらにピロリン酸マグネシウム15g及び水3000mlを投入した。これを回転速度240rpmで攪拌しながら90℃に8時間保持することにより懸濁重合させたところ、コイル状炭素繊維を1

重量%含有するコイル状炭素繊維含有樹脂粒子が得られた。

### [0047]

#### [0048]

次に、本発明の効果を具体的に説明するために実験例を挙げる。

<実験例1> 幅140mm×高さ140mm×奥行8mm(内寸)、又は幅140mm×高さ140mm×奥行3mm(内寸)のPET製の箱の中に、実施例1~5,7,9,11及び比較例2で得られたコイル状炭素繊維含有樹脂粒子をそれぞれ充填して供試体を用意した。これら供試体について、その電磁波吸収特性及び電磁波反射特性を評価するために、1~110GHzの周波数帯域における電磁波の反射減衰量及び透過減衰量を自由空間法により測定した。ただし、反射減衰量の測定には奥行寸法8mmの箱にコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を充填させたものを用い、透過減衰量の測定には奥行寸法3mmの箱にコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を充填させたものを用いた。

## [0049]

その結果、実施例 1 のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を用いた供試体では、反射波については最大-3 d B、透過波については最大-2 d B の吸収を示した。 実施例 2 のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を用いた供試体では、反射波については 3 5 G H z で-4 d B、6 0 G H z で-6 d B、9 0 G H z で-7 d B、透過波については 1. 5 G H z で-2 d B、6 G H z で-5 d B、1 3 G H z で-8 d B、2 5 G H z で-1 2 d B、5 0 G H z で-3 d B、7 5 G H z で-1 4 d B、1 0 5 G H z で-2 d B の吸収を示した。実施例 3 のコイル状炭素繊維含有

樹脂粒子を用いた供試体では、反射波については5GHz、27GHz及び45 GHzで-10dB、53GHz及び64GHzで-30dB、74GHzで-45dB、83GHzで-21dB、92GHzで-25dB、100GHzで - 2 7 d B、透過波については 1. 5 G H z で - 8 d B 、 6 G H z で - 1 2 d B 、13GHzで−28dB、25GHzで−42dB、50GHzで−18dB 、75GHzで-40dBの吸収を示した。実施例4のコイル状炭素繊維含有樹 脂粒子を用いた供試体では、反射波については5GHz、27GHz及び45G Hzで-8dB、53GHzで-28dB、64GHzで-27dB、74GH z v - 4 4 d B 、 8 3 G H z v - 1 7 d B 、 9 2 G H z v - 2 3 d B 、 1 0 0 G Hzで-25dB、透過波については1.5GHzで-7dB、6GHzで-11 d B 、 1 3 G H z で - 2 4 d B 、 2 5 G H z で - 3 7 d B 、 5 0 G H z で - 1 5 d B、 7 5 G H z で - 3 5 d B、 1 0 5 G H z で - 1 7 d B の 吸収を示した。 実施例5のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を用いた供試体では、反射波について は5GHz、27GHz及び45GHzで-4dB、53GHzで-22dB、 64GHzで-19dB、74GHzで-30dB、83GHzで-9dB、9 2 G H z でー10dB、100GHzで-15dB、透過波については1.5G  $Hz\bar{c}-6dB$ ,  $6GHz\bar{c}-10dB$ ,  $13GHz\bar{c}-21dB$ , 25GHzで-33dB、50GHzで-12dB、75GHzで-30dB、105GH zで-14dBの吸収を示した。実施例7のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を用 いた供試体では、反射波については27GHzで−11dB、53GHzで−1 4 d B 、 6 0~ 1 1 0 G H z で最大 – 7 d B 、透過波については 1. 5 G H z で -2 d B 、 6 G H z で - 6 d B 、 1 3 G H z で - 9 d B 、 2 5 G H z で - 1 2 d B、50GHzで-2dB、75GHzで-14dB、105GHzで-3dB の吸収を示した。実施例9のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を用いた供試体では 、反射波については27GHzで-8dB、30~110GHzで最大-7dB 、透過波については最大-7dBの吸収を示した。実施例11のコイル状炭素繊 維含有樹脂粒子を用いた供試体では、反射波については5GHzで-10dB、 10~110GHzで最大-6dB、透過波については最大-6dBの吸収を示 した。一方、比較例2のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を用いた供試体では、反 射波、透過波ともいずれの周波数帯域でも吸収が認められなかった。

### [0050]

以上の結果から、比較例2のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子が1~110GH z の電磁波を吸収することができない一方、実施例1~5,7,9,11のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子が同電磁波を吸収しうることが示された。また、実施例3~5のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を用いた供試体で反射波、透過波とも特に高い吸収を示すことから、コイル状炭素繊維を1~2重量%含有するコイル状炭素繊維含有樹脂粒子が電磁波吸収性に優れることが示された。

### [0051]

ちなみに、kHz領域及びMHz領域の電磁波の反射減衰量及び透過減衰量を同様に測定したところ、実施例1~5,7,9,11のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を用いた供試体ではいずれも、反射波については最大-7dBの減衰を示し、透過波についてはいずれの周波数帯域でも減衰が認められなかった。一方、比較例2のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を用いた供試体では、反射波についてはいずれの周波数帯域でも減衰が認められなかった。また、透過波については30~500MHzにおいて電界成分で最大-35dB、磁界成分で最大-5dB、それ以外の周波数帯域において電界成分で最大-5dB、磁界成分で最大-3dBの透過減衰を示した。このことから、比較例2のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子は、kHz領域及びMHz領域の電磁波を反射こそすれ吸収はしないことが示された。

#### [0052]

さらに、110GHz~100THzの電磁波の反射減衰量及び透過減衰量を 同様に測定したところ、実施例3~5のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を用いた 供試体ではいずれも、反射波、透過波とも平均-10dBの吸収を示した。また 、実施例1,2,7,9,11のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を用いた供試体 ではいずれも、反射波、透過波とも平均-6dBの吸収を示した。一方、比較例 2のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を用いた供試体では、反射波、透過波とも吸 収が認められなかった。

### [0053]

## [0054]

以下、コイル状炭素繊維含有樹脂粒子の平均粒径の違いによって減衰量(吸収 量)に顕著な差が現われた特徴的な吸収ピークにおける結果を記す。平均粒径0 . 01mmのコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を用いた供試体では、反射波につい ては21GHzで-15dB、42GHzで-20dB、84GHzで-25d B、透過波については21GHzで-6dB、42GHzで-12dB、84G H z で - 2 2 d B 、 1 0 0 G H z で - 3 5 d B の 吸収を示した。 平均 粒径 0 . 1 mmのコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を用いた供試体では、反射波については2 1 G H z で - 2 O d B、4 2 G H z で - 2 5 d B、8 4 G H z で - 3 O d B、透 過波については17GHzで-12dB、33GHzで-20dB、67GHz で-32dBの吸収を示した。平均粒径1mmのコイル状炭素繊維含有樹脂粒子 を用いた供試体では、反射波については21GHzで-25dB、42GHzで - 40dB、84GHzで-25dB、透過波については17GHzで-16d B、33GHzで-33dB、67GHzで-20dBの吸収を示した。平均粒 径2mmのコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を用いた供試体では、反射波について は17GHzで-25dB、33GHzで-40dB、67GHzで-25dB 、透過波については17GHzで-32dB、33GHzで-22dB、67G Hzで-14dBの吸収を示した。

#### [0055]

以上の結果より、平均粒径が大きくなるほど吸収量の大きい周波数帯域が低周 波側にシフトする傾向が認められた。このことから、平均粒径の異なるコイル状 炭素繊維含有樹脂粒子を組み合わせて用いることによって、吸収電磁波の広帯域 化を図れる可能性が示された。

### [0056]

## [0057]

その結果、幅140mm×高さ140mm×奥行3mm(内寸)の箱にコイル 状炭素繊維含有樹脂粒子を充填させた供試体では、1GHz、6GHz、12G Hz及び35GHzで-10dB、52GHzで-15dB、67GHzで-1 8dB、82GHzで-20dB、95GHzで-25dBの吸収を示した。幅 140mm×高さ140mm×奥行5mm(内寸)の箱にコイル状炭素繊維含有 樹脂粒子を充填させた供試体では、3GHz、10GHz、32GHz及び50 GHzで-10dB、63GHzで-15dB、80GHz及び90GHzで-20dB、102GHzで-40dBの吸収を示した。幅140mm×高さ14 0mm×奥行8mm(内寸)の箱にコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を充填させた 供試体では、5GHz、27GHz及び45GHzで-10dB、53GHz及 び64GHzで-30dB、74GHzで-45dB、83GHzで-21dB 、92GHzで-25dB、100GHzで-27dBの吸収を示した。

#### [0058]

以上の結果より、奥行寸法、すなわち厚さが大きくなるほど吸収量の大きい周 波数帯域が低周波側にシフトする傾向が認められた。

 し、縦 $150\,\mathrm{mm} imes$ 横 $150\,\mathrm{mm} imes$ 厚さ $3\,\mathrm{mm}$ の成形体については透過減衰量のみを、また縦 $150\,\mathrm{mm} imes$ 横 $150\,\mathrm{mm} imes$ 厚さ $8\,\mathrm{mm}$ の成形体については反射減衰量のみを測定した。

### [0059]

以下、成形体の厚さの違いによって減衰量(吸収量)に顕著な差が現われた特徴的な吸収ピークにおける結果を記す。縦150mm×横150mm×厚さ1mmの成形体では、反射波については19GHz、60GHz及び85GHzでー15dB、110GHzで-20dB、透過波については複数の周波数帯域で20dB以上の吸収を示した。縦150mm×横150mm×厚さ3mmの成形体では、透過波について複数の周波数帯域で20dB以上の吸収を示した。縦150mm×横150mm×厚さ8mmの成形体では、反射波について1.2GHz及び5.8GHzで−15dB、55GHzで−20dB、76GHzで−25dB、100GHzで−30dBの吸収を示した。

### [0060]

以上の結果から、コイル状炭素繊維含有樹脂粒子から作製された成形体が、1 ~110GHzの電磁波を吸収しうることが示された。また、厚さが大きくなる ほど吸収量の大きい周波数帯域が低周波側にシフトする傾向も認められた。

#### $[0\ 0\ 6\ 1]$

#### $[0\ 0\ 6\ 2]$

### 【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
反射滅衰量 (dB)	-6	-15	-30	-40	-32	-30	-28	-27	-26	-20	-6

比較例	1	2	3	4	5	6
反射減衰量 (dB)	-2	-1	-0.8	-0.7	-0.5	-0.3

表1の結果から、比較例 $1\sim6$ のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子から作製された成形体が100 G H z の電磁波をほとんど吸収することができない一方、実施例 $1\sim11$ のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子から作製された成形体が同電磁波をよく吸収できることが示された。

## [0063]

### [0064]

以下、特徴的な吸収ピークにおける結果を記す。ペースト、ゲル及び溶液のいずれの場合も、反射波については52GHzで-10dB、67GHzで-15dB、82GHzで-17dB、95GHzで-20dB、透過波については複数の周波数帯域で20dB以上の吸収を示した。

### [0065]

以上の結果から、ペースト、ゲル及び溶液にコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を 添加したものが、1~110GHzの電磁波を吸収しうることが示された。

### [0066]

## 【表2】

平均コイル長	<0.1mm	0.1~0.3mm	0.3~0.5mm	0.5~1mm	≧1mm
反射減衰量	-33dB	−37dB	-40dB	−42dB	-48dB

表2の結果から、平均コイル長が長くなるほど電磁波吸収量が大きくなることが示された。

#### [0067]

なお、以上の実験例1~7ではいずれも、コイル状炭素繊維含有樹脂粒子として、メタクリル酸メチルからなる樹脂粒子中にコイル状炭素繊維が含有されたものを用いたが、スチレンなどその他の樹脂からなる樹脂粒子中にコイル状炭素繊維が含有されたものであっても、同様な結果が得られた。

### [0068]

次に、前記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

・ コイル状炭素繊維の含有量が1~2重量%であることを特徴とする請求項 1に記載のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子。このようにすれば、優れた電磁波吸 収性を有するコイル状炭素繊維含有樹脂粒子を提供することができる。

#### [0069]

・ さらに、コイル状炭素繊維をビニル系単量体中に分散安定させるための分 散剤及び界面活性剤のうちいずれか一方を反応系に添加することを特徴とする請 求項2に記載のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子の製造方法。

### [0070]

・ ビニル系単量体に、コイル状炭素繊維をビニル系単量体中に分散安定させるための分散剤及び界面活性剤が添加されることを特徴とする請求項2に記載のコイル状炭素繊維含有樹脂粒子の製造方法。このようにすれば、樹脂粒子中にコイル状炭素繊維を均一に分散させることができ、ひいてはコイル状炭素繊維含有樹脂粒子の電磁波吸収性を向上させることができる。

#### [0071]

#### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、コイル状炭素繊維の電磁波吸収能に基

ページ: 22/E

づく電磁波吸収性を確実に発揮しうるコイル状炭素繊維含有樹脂粒子及びその製造方法を提供することができる。

ページ: 1/E

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 コイル状炭素繊維の電磁波吸収能に基づく電磁波吸収性を確実に発揮 することができるコイル状炭素繊維含有樹脂粒子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 コイル状炭素繊維含有樹脂粒子は、樹脂粒子中にコイル状炭素繊維を含有し、その含有量は15重量%以下である。このコイル状炭素繊維含有樹脂粒子は、ビニル系単量体を水性媒体中で懸濁重合又は乳化重合するに際し、その反応系にコイル状炭素繊維を添加することによって製造される。その反応系には、ビニル系単量体中にコイル状炭素繊維を分散安定させるための分散剤及び界面活性剤をさらに添加することが好ましい。

【選択図】 なし

## 特願2002-243559

## 出願人履歴情報

識別番号

[596056335]

1. 変更年月日

1996年 3月18日

[変更理由]

新規登録

住 所

岐阜県岐阜市福光東1丁目23-23

氏 名 元島 栖二



## 特願2002-243559

## 出願人履歴情報

識別番号

[399054000]

1. 変更年月日

1999年 9月 3日

[変更理由]

新規登録

住 所

岐阜県各務原市須衛町四丁目179番地の1

氏 名 シーエムシー技術開発 株式会社

## 特願2002-243559

### 出願人履歴情報

識別番号

[000002440]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

奈良県奈良市南京終町1丁目25番地

氏 名

積水化成品工業株式会社

2. 変更年月日

1995年 8月10日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪市北区西天満二丁目4番4号

氏 名

積水化成品工業株式会社